Aula 6: Reações Múltiplas

Prof. Gabriel de Castro Fonseca (DQBIO/UFSJ)
Cinética e Cálculo de Biorreatores

Reações Múltiplas

O que são reações múltiplas?

Há algumas aulas aprendemos que uma reação é chamada "reação simples" quando uma única equação estequiométrica basta para descrever as transformações químicas observadas no reator.

Na maioria das vezes, no entanto, mais do que uma reação química ocorre simultaneamente em um reator. Nesse caso elas são chamadas "reações múltiplas".

Como se classificam as reações múltiplas?

Quanto ao seu mecanismo, as reações múltiplas podem classificadas basicamente em quatro tipos:

1. Reações em série;
2. Reações paralelas competitivas;
3. Reações paralelas independentes;
4. Reações complexas.

Reações em série são reações consecutivas. O reagente forma um produto intermediário que então se converte no produto final.

$$A \xrightarrow[k_1]{} B \xrightarrow[k_2]{} C \tag{1}$$

Exemplo: cloração do metano.

$$\begin{aligned} CH_4 + Cl_2 &\longrightarrow CH_3Cl + HCl \\ CH_3Cl + Cl_2 &\longrightarrow CH_2Cl_2 + HCl \\ CH_2Cl_2 + Cl_2 &\longrightarrow CHCl_3 + HCl \\ CHCl_3 + Cl_2 &\longrightarrow CCl_4 + HCl \end{aligned}$$

Reações paralelas competitivas são reações envolvendo o mesmo reagente que acontecem ao mesmo tempo no reator.

$$\begin{cases} A \xrightarrow[k_1]{} B \\ A \xrightarrow[k_2]{} C \end{cases} \tag{2}$$

Exemplo: oxidação do etileno a óxido de etileno e combustão do etileno

$$\begin{aligned} C_2H_4 + 3O_2 &\longrightarrow 2CO_2 + 2H_2O \\ 2C_2H_4 + O_2 &\longrightarrow 2C_2H_4O \end{aligned}$$

Como se classificam as reações múltiplas?

Reações paralelas independentes são reações que ocorrem ao mesmo tempo, mas não compartilham reagentes ou produtos.

$$\begin{cases} A \underset{k_1}{\longrightarrow} B \\ C \underset{k_2}{\longrightarrow} D \end{cases} \tag{3}$$

Exemplo: craqueamento de óleo cru para formar gasolina.

$$C_{15}H_{32} \longrightarrow C_{12}H_{26} + C_3H_6$$
$$C_8H_{18} \longrightarrow C_6H_{14} + C_2H_4$$

Reações complexas são reações múltiplas que envolvem tanto reações em série quanto reações paralelas.

$$\begin{cases} A + B \underset{k_1}{\longrightarrow} C + D \\ A + C \underset{k_2}{\longrightarrow} E \end{cases} \tag{4}$$

Exemplo: formação de butadieno a partir do etanol

$$\underset{\text{etanol}}{C_2H_5OH} \longrightarrow \underset{\text{etileno}}{C_2H_4} + H_2O$$
$$C_2H_5OH \longrightarrow \underset{\text{acetaldeído}}{CH_3CHO} + H_2$$
$$C_2H_4 + CH_3CHO \longrightarrow \underset{\text{butadieno}}{C_4H_6} + H_2O$$

Reações em série e reações complexas são muito comuns em bioprocessos, pois eles frequentemente envolvem rotas metabólicas complicadas contendo dezenas de reações enzimáticas interdependentes.

Resumo

Reações múltiplas

Tipicamente mais do que uma reação ocorre ao mesmo tempo em um reator. Essas reações são chamadas "múltiplas" e se dividem em reações em série e paralelo (que por sua vez podem ser competitivas ou independentes). Quando reações em série e paralelo acontecem ao mesmo tempo, essas reações são chamadas de complexas.

Existe outro tipo de classificação relevante?

As reações múltiplas também podem ser classificadas de outra maneira. Voltemos ao exemplo da reação paralela competitiva entre etileno e oxigênio:

$$\underset{\text{etileno}}{C_2H_4} + 3O_2 \longrightarrow 2CO_2 + 2H_2O$$
$$2C_2H_4 + O_2 \longrightarrow \underset{\text{óxido de etileno}}{2C_2H_4O}$$

O óxido de etileno é um reagente químico importante com diversas aplicações na indústria de polímeros, cosméticos, farmacêuticos, tintas, detergentes, esterilização, desinfecção, etc.

Gás carbônico e água são... gás carbônico e água. Água serve para beber, mas já tem muita por aí. Gás carbônico serve para piorar o aquecimento global ou para te sufocar*. Claramente uma dessas reações é mais interessante do que a outra.

Chamamos a reação que gera o produto de maior valor econômico de reação **desejada**. A reação que gera o produto de menor valor, naturalmente, é a reação **indesejada**. Um dos objetivos do projeto de reatores é promover a reação desejada e inibir as indesejadas.

*A propósito, salas de aula mal ventiladas são ambientes ideais para experimentar sintomas leves de intoxicação por CO_2. O teor de CO_2 em uma sala fechada e cheia de adultos chega a mais de 3000 ppm, contra 380 ppm ao ar livre. O excesso de gás carbônico pode provocar dificuldade de concentração e raciocínio.

Como favorecer a reação desejada?

O exemplo da produção de óxido de etileno envolve reações paralelas competitivas. Devemos encontrar as condições que favorecem a cinética da primeira reação e evitam a da segunda. Uma estratégia simples para favorecer a reação desejada no exemplo seria trabalhar com etileno em excesso.

$$\begin{cases} A \xrightarrow[k_D]{} D \\ A \xrightarrow[k_I]{} I \end{cases}$$

Reações indesejadas também podem ocorrer em reações em série. Se o produto indesejado for um intermediário, nosso trabalho é fácil: basta aumentar as taxas das duas reações ao máximo possível, o que pode ser conseguido, por exemplo, aumentando a temperatura do reator.

$$A \xrightarrow[k_I]{} I \xrightarrow[k_D]{} D$$

Se o produto indesejado for o final, o problema é mais complicado, pois necessita-se aumentar a taxa da primeira reação sem aumentar a da segunda.

$$A \xrightarrow[k_D]{} D \xrightarrow[k_I]{} I$$

Rendimento e Seletividade

Como avaliar o progresso da reação desejada?

Geralmente é inevitável formar pelo menos um pouco de produto indesejável, embora seja importante tentar minimizar sua produção, pois a presença de produto indesejável, além de reduzir a produção do produto desejável, aumenta os custos de separação ao final do processo.

É útil se definir um critério quantitativo para medir o quanto a formação de produto desejado está sendo favorecida em uma reação múltipla.

O primeiro critério que vamos discutir é a **seletividade**, uma medida da geração de produto desejado em relação a um produto indesejado.

Chamamos de **seletividade instantânea** à razão entre as velocidades de formação do produto desejado e indesejado.

$$S_{D/I} = \frac{r_D}{r_I} \tag{5}$$

Chamamos de **seletividade global** à razão entre as quantidades molares de produto e indesejado que saem do reator.

$$\tilde{S}_{D/I} = \underbrace{\frac{F_D}{F_I}}_{\substack{\text{reator}\\\text{contínuo}}} = \underbrace{\frac{N_D}{N_I}}_{\substack{\text{reator}\\\text{batelada}}} \tag{6}$$

Um segundo critério de importância é o **rendimento**, que relaciona a geração de produto desejado ao consumo do reagente-chave da reação.

O rendimento instantâneo é definido como

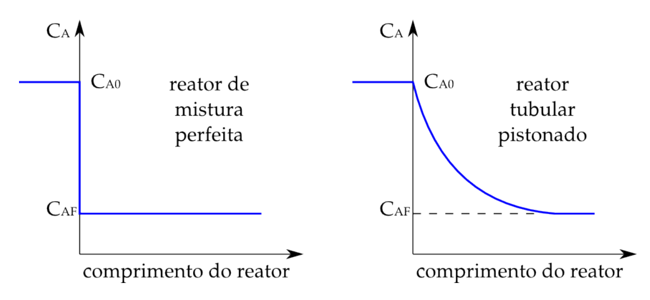
$$Y_D = \frac{r_D}{-r_A} \tag{7}$$

O rendimento global é definido como

$$\tilde{Y}_D = \underbrace{\frac{F_D}{F_{A0} - F_A}}_{\substack{\text{reator}\\\text{contínuo}}} = \underbrace{\frac{N_D}{N_{A0} - N_A}}_{\substack{\text{reator}\\\text{batelada}}} \tag{8}$$

No reator contínuo de mistura perfeita, as definições instantânea e global são equivalentes, mas não no reator de fluxo pistonado e no batelada ideais. As seletividades e rendimentos instantâneos são interessantes para o projeto de reatores, enquanto que suas versões globais são úteis para o cálculo da lucratividade do processo.

Figura 1: Comparação entre concentrações de reagente em reator de mistura e tubular/batelada.



Minimização do produto indesejado

Reações paralelas

Como minimizar a geração de produto indesejado em reações paralelas?

Suponha uma reação paralela competitiva do tipo

$$\begin{cases} A \xrightarrow[k_D]{} D \\ A \xrightarrow[k_I]{} I \end{cases}$$

com equações de taxa dadas por

$$r_D = -k_D C_A^{n_D} \quad (9)$$
$$r_I = -k_I C_A^{n_I} \quad (10)$$

com $n_D \geq 0$ e $n_I \geq 0$. Nesse caso, a taxa de desaparecimento de A para esse conjunto de reações seria

$$r_A = r_D + r_I$$
$$r_A = -k_D C_A^{n_D} - k_I C_A^{n_I} \quad (11)$$

Deseja-se que taxa de formação de D seja grande em relação à taxa de formação de I, ou seja, queremos que a seletividade instantânea da reação seja alta.

$$S_{D/I} = \frac{r_D}{r_I} = \frac{k_D}{k_I} C_A^{n_D - n_I} \quad (12)$$

A estratégia para maximizar a seletividade da reação dependerá da relação entre os valores de n_D e n_I.

Caso 1: $n_D > n_I$

Seja $a = n_D - n_I > 0$,

$$S_{D/I} = \frac{k_D}{k_I} C_A^a \quad (13)$$

Para maximizar a seletividade, basta manter a concentração de reagente tão alta quanto possível. É preferível nesse caso usar um reator batelada ou tubular porque nesse tipo de reator a concentração de reagente começa alta e diminui gradualmente, enquanto que no reator de mistura perfeita a concentração de reagente cai abruptamente para o valor final (Figura 1).

Como minimizar a geração de produto indesejado em reações paralelas?

Caso 2: $n_D < n_I$

Seja $b = n_I - n_D > 0$,

$$S_{D/I} = \frac{k_D}{k_I}\frac{1}{C_A^b} \quad (14)$$

Para maximizar a seletividade, é preciso que a concentração de reagente seja tão baixa quanto possível. É preferível usar um reator de mistura perfeita porque a concentração do reagente é mantida no seu valor mais baixo durante todo o tempo. Um reciclo que conecte a corrente de produto à corrente de entrada pode ser usado para baixar ainda mais a concentração de A.

Caso 3: $n_D = n_I$

Agora $n_D - n_I = 0$,

$$S_{D/I} = \frac{k_D}{k_I} \quad (15)$$

Para maximizar a seletividade é preciso alterar a relação entre k_D e k_I. Empregando a Equação de Arrhenius na expressão da seletividade teríamos

$$S_{D/I} = \frac{\alpha_D \exp\left(-\frac{E_D}{RT}\right)}{\alpha_I \exp\left(-\frac{E_I}{RT}\right)} = \frac{\alpha_D}{\alpha_I}\exp\left(-\frac{E_D - E_I}{RT}\right) \quad (16)$$

A estratégia para maximização da seletividade nesse caso vai depender da relação entre as energias de ativação das reações.

Caso 3.1: Se $E_D > E_I$, a velocidade da reação desejada aumenta mais com o aumento da temperatura do que a velocidade da reação indesejada, logo a reação deve ocorrer à maior temperatura possível.

Caso 3.2: Se $E_D < E_I$, a velocidade da reação indesejada aumenta mais com o aumento da temperatura do que a velocidade da reação desejada, logo a reação deve ocorrer à menor temperatura possível.

A estratégia de aumentar ou diminuir a temperatura de maneira a favorecer a reação desejada também pode ser usada para os casos 1 e 2 em conjunto com a estratégia de aumentar ou diminuir a concentração.

Resumo

Rendimento e seletividade

Rendimento e seletividade são medidas do progresso da reação desejada em um cenário de reações múltiplas. A maximização da seletividade é um objetivo da engenharia de reações e pode ser alcançada manipulando a concentração de reagentes, temperatura e tempo espacial do reator.

Reações em série

Como minimizar a geração de produto indesejado em reações em série?

Nas reações em paralelo a geração de produto indesejado pode ser minimizada através da escolha do tipo de reator mais adequado e pelo ajuste das condições de reação, como concentração e temperatura. Para reações em série, a variável mais importante é o tempo espacial no caso dos reatores contínuos e o tempo de reação no caso do reator batelada.

Reações em série exigem um cálculo preciso e rigoroso do fator tempo. Considere uma reação em série na qual o produto intermediário é o desejado.

$$A \xrightarrow[k_D]{} D \xrightarrow[k_I]{} I$$

Se a primeira reação for muito lenta e a segunda for muito rápida, será muito difícil obter o produto desejado. Caso contrário, se a primeira reação for muito rápida e a segunda muito lenta, será possível atingir altos rendimentos no reator, desde que não se permita que a reação prossiga por tempo demais.

Exemplo: reações em série com cinética de 1ª ordem

Considere as seguintes reações irreversíveis de primeira ordem, em série em um reator tubular e a densidade constante.

$$A \xrightarrow[k_1]{} B \xrightarrow[k_2]{} C$$

Vamos calcular o tempo espacial do reator para que a concentração do produto desejado B seja máxima. Esse problema tem uma solução como a observada na Figura 2.

As equações de taxa a densidade constante são

$$r_A = \frac{\mathrm{d}C_A}{\mathrm{d}\tau} = -k_1 C_A$$
$$r_B = \frac{\mathrm{d}C_B}{\mathrm{d}\tau} = k_1 C_A - k_2 C_B$$
$$r_C = \frac{\mathrm{d}C_C}{\mathrm{d}\tau} = k_2 C_B$$

A primeira equação diferencial pode ser resolvida com facilidade:

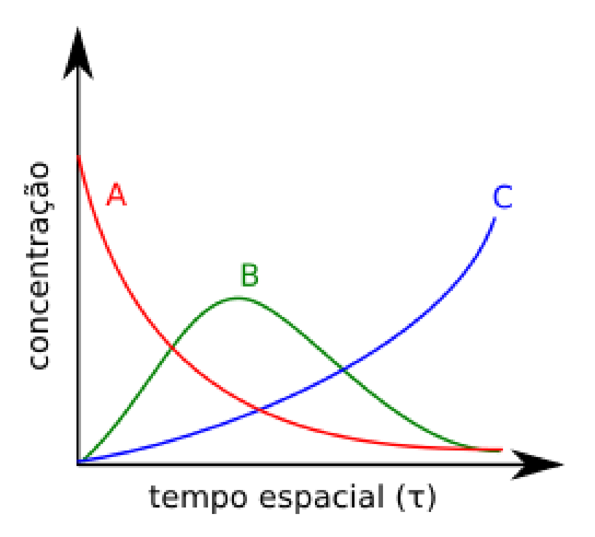
$$C_A = C_{A0} e^{-k_1 \tau}$$

A segunda equação diferencial exige o uso de técnicas de integração mais complicadas, como a Transformada de Laplace ou o uso de um fator integrante.

$$\frac{\mathrm{d}C_B}{\mathrm{d}\tau} + k_2 C_B = k_1 C_{A0} e^{-k_1 \tau}$$

Exemplo: reações em série com cinética de 1ª ordem

Figura 2: Concentrações de A, B e C em função do tempo espacial em reação em série.



Qualquer equação diferencial com a forma geral

$$\frac{dy}{dx} + P(x) \cdot y = Q(x)$$

tem solução com a fórmula

$$y \cdot e^{\int P(x)dx} = \int Q(x) e^{\int P(x)dx} dx + \text{constante}$$

O fator integrante é o termo $e^{\int P(x)dx}$, que no nosso exemplo seria $e^{k_2 \tau}$.

Considerando-se a condição inicial $C_{B0}(\tau = 0) = 0$ pode-se calcular o valor da constante de integração e obter o resultado

$$C_B(\tau) = C_{A0} k_1 \left(\frac{e^{-k_1 \tau}}{k_2 - k_1} + \frac{e^{-k_2 \tau}}{k_1 - k_2} \right)$$

Como não há mudança no número total de moles nessa reação, pela estequiometria pode-se verificar que $C_{A0} = C_A(\tau) + C_B(\tau) + C_C(\tau)$ e encontrar facilmente o valor de $C_C(\tau)$.

O tempo espacial para o qual a concentração do componente intermediário B é máxima pode ser encontrada resolvendo a equação $\left.\frac{dC_B}{d\tau}\right|_{\tau^*} = 0$.

A solução para essa equação é

$$\tau^* = \frac{\ln\left(\frac{k_2}{k_1}\right)}{k_2 - k_1} = \frac{1}{k_{ml}}$$

Nesse ponto a composição máxima alcançada é

$$C_B^* = C_{A0} \left(\frac{k_1}{k_2} \right)^{\frac{k_2}{k_2 - k_1}}$$

Exercício

Encontre o tempo espacial ótimo em um reator tubular para obter o componente intermediário em uma reação de 1ª ordem seguida por uma reação de ordem zero:

$$A \xrightarrow[n_1=1]{k_1} B \xrightarrow[n_2=0]{k_2} C$$

Considere volume constante, $K = \frac{k_2}{k_1 C_{A0}}$ e as condições iniciais $C_A(\tau = 0) = C_{A0}$ e $C_B(\tau = 0) = 0$.

Solução

Esse sistema de equações diferenciais é mais simples do que o do exemplo resolvido, você não vai precisar de um fator integrante para resolvê-lo.

$C_A = C_{A0} e^{-k_1 \tau}$
$C_B = C_{A0}(1 - e^{-k_1 \tau}) - k_2 \tau$
$\tau^* = \frac{1}{k_1} \ln\left(\frac{1}{K}\right)$
$C_B^* = C_{A0}[1 - K(1 - \ln K)]$

Bibliografia

[1] H.S. Fogler. (2006). Elementos de Engenharia das Reações Químicas. LTC, 4ª ed., Capítulo 6.

[2] O. Levenspiel. (2007). Engenharia das Reações Químicas. Blucher, 3ª ed., Capítulos 7 e 8.